АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Карбин — новая аллотропическая форма углерода

1969

ВЫСТАВКА ДОСТИЖЕНИЙ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА СССР

Карбин — новая аллотропическая форма углерода

В результате совместных исследований лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС АН СССР и Института горючих ископаемых открыта неизвестная ранее аллотропическая модификация углерода, имеющая линейное строение. Соображения о возможности получения линейной формы углерода возникли в связи с проводящимися в Институте элементоорганических соединений исследованиями синтеза и свойств полимеров, содержащих сопряженные ацетиленовые группировки в цепи,— полиариленполиинов — реакцией окислительной полидегидроконденсации, протекающей по схеме

$$n\mathrm{HC{\equiv}C{-}R{-}C{\equiv}CH} \rightarrow \rightarrow (\mathrm{-C{\equiv}C{-}R{-}C{\equiv}C-})_n.$$

При введении ацетилена в реакцию окислительной полидегидроконденсации образуется полиин по реакции

$$n\mathrm{HC{\equiv}CH} \rightarrow (\mathrm{-C{\equiv}C-})_n.$$

Для нового полимера углерода предложено название «карбин» от латинского названия углерода — Carboneum и ин — окончания, принятого в органической химии для обозначения тройной связи.

Карбин получают из ацетилена в две стадии. Вначале пропускают ацетилен в аммиачный раствор хлорной меди; образовавшиеся ацетилениды затем окисляют водным раствором хлорного железа. Очистка от меди и железа состоит в многосуточном периодическом кипячении продукта с водными растворами аммиака и соляной кислоты. Окончательное обеззоливание образцов достигалось кипячением их с фтористоводородной кислотой. Для освобождения полученного полимера от адсорбированных растворителей и воды его подвергают высокотемпературной обработке в вакууме при 600—1000° С. После термообработки содержание углерода в полимере 99,8—99,9%. Внешний вид карбина — порошок черного цвета с вкраплением отдельных более крупных частиц со стеклянным блеском. На микрофотографиях полимера с увеличением в 250 раз видны отдельные кристаллы, некоторые из них правильной формы.

При сепарации размолотых образцов полученного углерода в тяжелых жидкостях наблюдаются широкие пределы плотности частиц от 1,60 до 2,20 г/см³. Тяжелые фракции обогащены кристаллической фазой.

Удельная поверхность карбина, определенная по методу БЭТ, равна 200—300 м²/см³.

Карбин химически весьма инертен. Он не присоединяет бром даже при продолжительном кипячении в среде этого галогена. Хлор при комнатной температуре не действует на карбин. Лишь при 400—500° С наблюдается взаимодействие с хлором, приводящее к деструкции карбина и образованию полихлоридов неопределенного строения. Кипячение с азотной кислотой приводит к полному окислению карбина до двуокиси углерода. Гидрирование карбина в спиртовой суспензии над никелем Ренея даже в жестких условиях, при 200° С и 200 атм, не происходит.

При продолжительном озонировании водной суспензии карбина он полностью превращается в растворимые продукты. В продуктах озонолиза были обнаружены щавелевая кислота и двуокись углерода. Образование щавелевой кислоты свидетельствует о наличии полииновой цепи в карбине (α-форма), выделение углекислоты — о поликумуленовом строении (β-форма).

ИК-спектры поглощения карбина также показывают, что карбин состоит из двух форм линейного полимерного углерода — полииновой и кумуленовой. Это соответствует тому, что атомы углерода в sp-гибридизованном состоянии могут образовывать два типа соединений — с альтернатными группировками тройных и простых углерод-углеродных связей — полиины и с кумулированными двойными связями — поликумулены.

Нами был получ
поликумулен ори
ным способом, зак
чальном образован
лен-алленового гл
его восстановлени

1) $\mathrm{NaC{\equiv}CNa + O=}$
$\rightarrow \mathrm{-C{\equiv}C-C(OH)=C=}$

2) $\mathrm{-C{\equiv}C-C(OH)=C=}$
$\rightarrow \mathrm{=C=C=C=C=}$

Высокомолекуля
ставляет собой н
ричневый порошк
сокоразвитой уде
рядка 200—300
2,25 г/см³. В ИК-с
мулена содержатс
глощения в облас
тверждающие его

Карбин, получен
сацией ацетилен
был исследован
электронной микр
ции при энергии
чечные и кольцев
снимки были расп
отвечающие двум
и индицировани
электронограмм
гексагональных я
тур.

I. a=b=5,09 Å, c=
18 углеродных ат
цепочек, проходя
II. a=b=4,76 Å, c
дит шесть атомов
кумуленовых уг
=C=C=, проход
раллельно оси c к

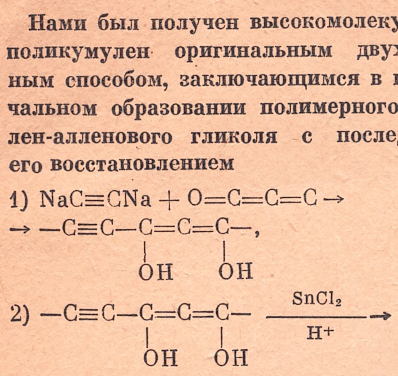
Первая, более
несена к кристал
исходя из общих
нировании связей

Более простая
сталлам поликум
равномерным рас
вдоль углеродно
ячейки к структ
подтверждено та
электронограмм

ОРДЕНА ЛЕН
АН СССР,

ИНСТИТУТ ГО
ПРОМЫШЛЕ

Нами был получен высокомолекулярный поликумулен оригинальным двухстадийным способом, заключающимся в первоначальном образовании полимерного ацетилен-алленового гликоля с последующим его восстановлением



Высокомолекулярный поликумулен представляет собой нерастворимый темно-коричневый порошкообразный продукт с высокоразвитой удельной поверхностью порядка 200—300 м²/см³, и плотностью 2,25 г/см³. В ИК-спектрах полимерного кумулена содержатся интенсивные полосы поглощения в области 1620—1680 см⁻¹, подтверждающие его кумуленовую структуру.

Карбин, полученный полидегидроконденсацией ацетилена (смесь α- и β-форм), был исследован методом высоковольтной электронной микроскопии и микродифракции при энергии электронов 557 кэв. Точечные и кольцевые микродифракционные снимки были распределены на две группы, отвечающие двум структурам. Измерением и индицированием точечных и кольцевых электронограмм определены параметры гексагональных ячеек обоих типов структур.

I. a=b=5,09 Å, c=7,80 Å. Ячейка включает 18 углеродных атомов из трех углеродных цепочек, проходящих параллельно оси c.

II. a=b=4,76 Å, c=2,58 Å. В ячейку входит шесть атомов углерода по два из трех кумуленовых углеродных цепочек =C=C=C=, проходящих через ячейку параллельно оси c кристалла.

Первая, более сложная ячейка была отнесена к кристаллам полиина (α-форма), исходя из общих соображений об альтернировании связей в углеродной цепочке.

Более простая ячейка отнесена к кристаллам поликумулена (β-форма) с более равномерным распределением π-электронов вдоль углеродной цепи. Отнесение этой ячейки к структуре поликумулена было подтверждено также сходством точечных электронограмм базисных плоскостей кристаллов структуры этого типа в карбине с электронограммами, полученными для кристаллов кумулена, синтезированного через недокись углерода.

Таким образом, результаты электронографического исследования карбина и углерода с кумулированными двойными связями свидетельствуют о существовании двух кристаллических модификаций цепного углеродного полимера — с полииновой (α-форма) и кумуленовой (β-форма) структурами макромолекулы.

К такому же выводу приводит изучение карбина методом дифракции рентгеновских лучей.

Была изучена температурная зависимость удельной теплоемкости карбина при низких температурах. У всех образцов карбина удельная теплоемкость значительно больше, чем у графита или сажи. Удельная теплоемкость карбина при 50° К в 1,5 раза больше теплоемкости графита. С повышением температуры это различие уменьшается при 300° К оно составляет 40%.

Теплота сгорания карбина (85,20 ккал/г·атом) ниже, чем у графита, на 9,5 ккал/г·атом. Изменение термодинамического потенциала при переходе графит → карбин имеет отрицательный знак и составляет $\Delta G = -9{,}15$ ккал/г·атом при 298° К, что служит количественной мерой большей термодинамической устойчивости карбина по сравнению с графитом.

Открытием третьей аллотропической модификации углерода закладываются теоретические основы структурной химии углерода. Оно служит также основанием рациональной химической классификации многообразных углеродистых веществ и широко используемых углеродных материалов.

Каждая из трех аллотропических модификаций углерода однородна по состоянию гибридизации валентных электронов в атомах углерода и представляет собой простую гибридную форму углерода (алмаз — с sp^3-гибридизацией, графит — sp^2, карбин — sp). В отличие от них существует бесчисленное множество переходных форм углерода, в которых сочетаются в разных соотношениях атомы с разными гибридными состояниями.

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АН СССР,

ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКАПАЕМЫХ МИНИСТЕРСТВА УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

АКАД

Т-10336. Зак. 2082. Тираж 3000. № 11.

2-ая типография издательства «Наука». Москва, Шубинский пер., 10

196

ВЫСТАВКА Д